

## Kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe

### XXIX\*. Nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an kationische Allyl- und Alken-Komplexe von Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Cobalt und Iridium: Zwei-, drei- und vierkernige Komplexe mit $\sigma, \pi$ -Allyl- und $\sigma, \sigma$ -Alken-Brücken \*\*

Stephan Hüffer, Michael Wieser, Kurt Polborn \*\*\* und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstraße 1, 80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Dezember 1993)

#### Abstract

The addition of carbonylmetalates  $[L_m(OC)_nM]^-$  to various cationic transition metal complexes with open and cyclic allyl ligands gives heterodi-, tri- and tetrametallic  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -hydrocarbon-bridged complexes in a directed way. The nucleophilic attack always takes place on a terminal carbon atom of the allyl group. The same regioselectivity was observed with  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  and  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^2\text{:}\eta^3\text{-1,2,3-bicyclo-octadienyl})]^+$ . The structure of  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$ , was determined by X-ray diffraction. Only with  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$  the attack of  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  occurs on the alkene function of the cyclo-octadienyl ligand.

#### Zusammenfassung

Die Addition von Carbonylmetallaten  $[L_m(OC)_nM]^-$  an kationische Übergangsmetallkomplexe mit offenen und cyclischen Allyl-Liganden führt in gezielter Weise zu heterodi-, tri- und tetrametallischen  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen. Der nucleophile Angriff erfolgt dabei immer an einem terminalen Kohlenstoff-Atom der Allylgruppe. Die gleiche Regioselectivität wird auch mit  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  und  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^2\text{:}\eta^3\text{-1,2,3-bicyclo-octadienyl})]^+$  beobachtet. Die Struktur von  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$  wurde röntgenographisch bestimmt. Nur bei  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$  erfolgt die Addition von  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  an der Alken-Einheit des Cyclooctadienyl-Liganden.

*Key words:* Tungsten; Iron; Ruthenium; Osmium; Rhenium; Manganese; Cobalt; Iridium

\*\*\* Röntgenstrukturanalyse.

#### 1. Einleitung

Seit der Synthese des ersten Allylkomplexes  $[\text{CIPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$  im Jahr 1959 durch Smidt und Hafner [2] hat diese Verbindungsklasse, von der inzwischen

Vertreter von fast allen Übergangsmetallen bekannt sind, vielfältige Anwendungen gefunden. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Aktivierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs gegenüber einem nucleophilen Angriff durch Koordination an einem Metall. So treten kationische Allylkomplexe von Nickel, Palladium und Platin als Zwischenstufen bei Oligomerisierungs- [3], Telomerisierungs- [4] und Isomerisierungsreaktionen [5] von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf. Wertvoll in der Organischen Synthese sind Verbindungen vom Typ  $[(\text{allyl})\text{PdL}_2]^+$  zur Darstellung substituierter Ole-

Correspondence to: Prof. W. Beck.

\* XXVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Professor Dr. Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

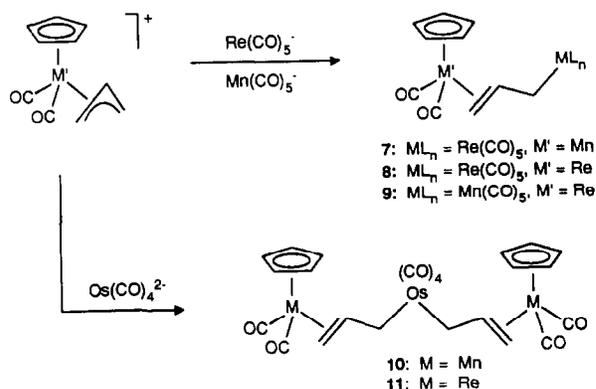
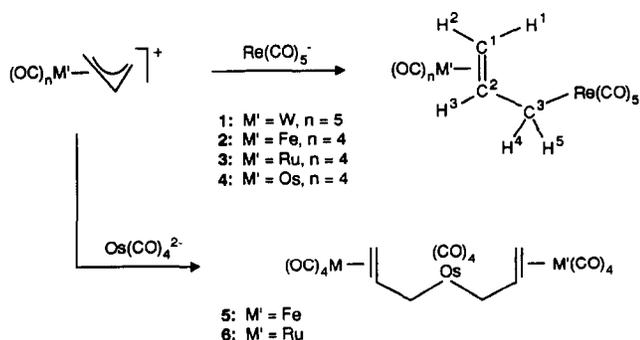
fine [6]. Solche Reaktionen lassen sich auch mit Eisen- und Molybdän-Allyl-Komplexen durchführen [7]. Chirale Komplexe wie  $[\text{Cp}(\text{OC}(\text{ON})\text{Mo}(\text{allyl}))]^+$  oder Allyl-Palladium-Verbindungen in Gegenwart optisch aktiver Phosphane ermöglichen asymmetrische Synthesen mit hoher Enantiomerenreinheit der Produkte [7,8].

Der Angriff von Nucleophilen an Allyl-Liganden erfolgt meist an einem terminalen Kohlenstoff-Atom [6,9]. Es sind aber auch einige Beispiele für Additionen am zentralen Kohlenstoff bekannt [10], wobei sich Metallacyclobutane bilden. Die Regioselektivitäten finden ihren Ausdruck in der dritten Regel von Davies *et al.* [11]. Theoretische [12] und NMR-spektroskopische [13] Untersuchungen zeigen, daß das zentrale Kohlenstoff-Atom eines Allyl-Liganden die größte positive Partialladung besitzt. Die Addition von Nucleophilen an einem terminalen Kohlenstoff-Atom verläuft daher überwiegend unter Orbitalkontrolle, wie MO-Rechnungen bestätigen [14].

In Fortführung unserer Arbeiten zur Synthese von  $\sigma, \pi$ -Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen durch nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an ungesättigte  $\pi$ -koordinierte Kohlenwasserstoffe [15] untersuchten wir die Reaktivität einer Reihe von kationischen Allyl-Komplexen. Über die regioselektive Addition von  $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) und  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  an  $[\text{Cp}(\text{OC}(\text{ON})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))]^+$  haben wir früher berichtet [16]. Einige Allyl-verbrückte Komplexe wurden auf anderem Weg schon früher erhalten [17].

## 2. Umsetzungen von Carbonylmetallaten mit kationischen $\eta^3$ -Allyl-Komplexen

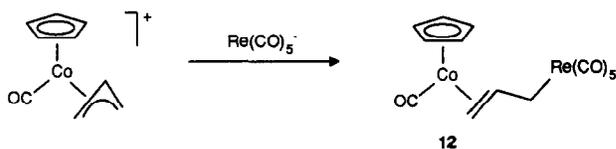
Die Addition von  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  an  $[(\text{OC})_5\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  erfolgt an einem terminalen Kohlenstoff-Atom des Allyl-Liganden, wobei der Komplex **1** mit zwei Kohlenwasserstoffverbrückten Metallpentacarbonylgruppen entsteht. Vergleichbare Reaktionen



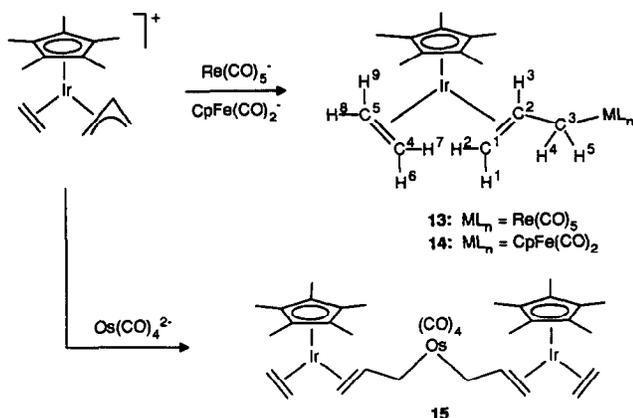
dieses Kations mit anderen Nucleophilen sind bisher nicht beschrieben.

In der gleichen Weise reagieren  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  mit  $[(\text{OC})_4\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) zu den Verbindungen **2–6**. Für **4** konnten keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten werden. Die spektroskopischen Daten sprechen jedoch eindeutig für das Vorliegen von **4**. Die Synthese der kationischen Ru- und Os-Allylkomplexe ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben; diese können aber wie  $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  [18] aus  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ , Allylalkohol und  $\text{HBF}_4$  unter UV-Bestrahlung dargestellt werden.

Die mit dem chiralen Komplex  $[\text{Cp}(\text{OC}(\text{ON})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))]^+$  verwandten Kationen  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) lassen sich wie mit organischen Nucleophilen [19] mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  zu den Verbindungen **7–11** umsetzen. Genauso reagiert  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  zum Komplex **12**.



Der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  besitzt drei verschiedene  $\pi$ -koordinierte Kohlenwasserstoffe. Überraschenderweise addieren Nucleophile entgegen der ersten Regel von Davies *et al.* immer am Allyl-Liganden [20]. Starke Nucleophile greifen dabei unter kinetischer Kontrolle am mittleren, eher schwache Nucleophile an einem terminalen Kohlenstoff-Atom der Allylgruppe an. Es überrascht daher, daß die stark nucleophilen Carbonylmetallate  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  auch an einem terminalen Kohlenstoff des Allyl-Liganden von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  unter Bildung von **13–15** addiert werden.



In den IR-Spektren von 1–6 sind die beiden  $\nu(\text{CO})$ -Banden der  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe bei etwa  $2130 \text{ cm}^{-1}$  und der  $\text{W}(\text{CO})_5$ - bzw. der  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppen ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) um  $2100 \text{ cm}^{-1}$  charakteristisch. Die übrigen CO-Absorptionen überlagern sich und lassen sich deshalb nicht eindeutig zuordnen. Auch für die Charakterisierung der Komplexe 7–9, 12 und 13 mit  $\sigma$ -gebundenem  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) erweisen sich die  $\nu(\text{CO})$ -Banden als gute Sonden. Das gleiche gilt für die dreikernigen Komplexe 10, 11 und 15, bei denen die Kohlenwasserstoff-Liganden an der  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppe immer in *cis*-Anordnung stehen [16b]. Für die  $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Fragmente in 7–11 findet man erwartungsgemäß je zwei Banden bei  $1850$ – $1870 \text{ cm}^{-1}$  und  $1930$ – $1945 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{CpCo}(\text{CO})$ -Gruppe in 12 zeigt eine  $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei  $1971 \text{ cm}^{-1}$ .

Die NMR-Spektren von 1–15 belegen eindeutig das Vorliegen der  $\sigma, \pi$ -Allylbrücken. Die beobachteten Signalmuster entsprechen weitgehend denen von  $\text{Cp}(\text{OC})(\text{ON})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_5$  [16a] ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) und können leicht zugeordnet werden. Im Gegensatz zu dem kationischen Biseisenkomplex  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$  [17a] konnten wir für die in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe in Lösung kein fluktuierendes Verhalten nachweisen. Die NMR-Spektren von 7–9 und 12 zeigen jeweils nur einen Signalsatz. In Lösung liegt daher immer nur ein Isomeres, wahrscheinlich die *exo*-Form [21], vor. Dagegen läßt sich für 13 und 14 ein Isomerenverhältnis von 1/3,5 (*endo/exo*) bestimmen. Als Sonde dient dabei das Signal von 3-H. Es ist beim *exo*-Isomeren jeweils deutlich um etwa 1,4 ppm tiefelfverschieben. Eine saubere Abtrennung des *endo*-Isomeren gelingt durch fraktionierte Kristallisation. Die genaue Zuordnung der einzelnen Signale ist durch Aufnahme von  $^1\text{H}$ -Shift-korrellierten und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Shift-korrellierten NMR-Spektren möglich. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des trimetallichen Komplexes 15 beobachtet man neben den Signalen der *exo*- und *endo*-Isomeren weitere Signale, die auf die Bildung von Diastereoiso-

TABELLE 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 13; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x	y	z	B(A2)
RE	0.61946(4)	0.20657(1)	0.09560(4)	3.494(9)
C1	0.495(1)	0.2491(3)	0.094(1)	4.1(3)
O1	0.4262(8)	0.2730(2)	0.0951(7)	5.9(2)
C2	0.758(1)	0.2411(3)	0.1291(9)	3.9(3)
O2	0.8387(7)	0.2614(2)	0.1475(7)	5.5(2)
C3	0.738(1)	0.1620(4)	0.095(1)	5.6(3)
O3	0.8039(9)	0.1375(3)	0.099(1)	9.2(3)
C4	0.633(1)	0.2091(3)	-0.071(1)	4.5(3)
O4	0.6348(9)	0.2094(3)	-0.1675(7)	6.6(2)
C5	0.574(1)	0.1977(4)	0.252(1)	5.3(3)
O5	0.541(1)	0.1907(3)	0.3433(8)	9.1(3)
C6	0.454(1)	0.1657(3)	0.058(1)	4.4(3)
C7	0.489(1)	0.1251(3)	0.066(1)	5.0(3)
C8	0.546(1)	0.1030(3)	-0.022(1)	6.2(4)
C9	0.338(1)	0.0644(4)	0.165(1)	7.3(4)
C10	0.434(2)	0.0420(4)	0.109(1)	8.0(4)
C11	0.302(1)	0.0616(3)	-0.172(1)	4.2(3)
C12	0.295(1)	0.1036(3)	-0.170(1)	4.3(3)
C13	0.203(1)	0.1135(3)	-0.0911(9)	3.9(2)
C14	0.158(1)	0.0799(3)	-0.044(1)	4.1(3)
C15	0.220(1)	0.0475(3)	-0.093(1)	4.4(3)
C16	0.382(1)	0.0396(4)	-0.257(1)	7.2(4)
C17	0.358(1)	0.1284(4)	-0.252(1)	6.1(3)
C18	0.151(1)	0.1529(3)	-0.075(1)	5.3(3)
C19	0.050(1)	0.0777(5)	0.042(1)	7.5(4)
C20	0.192(1)	0.0069(4)	-0.072(1)	6.1(3)
IR1	0.36205(4)	0.08310(1)	-0.00404(4)	3.881(9)

meren (das C2-Atom ist stereogen) hinweisen. Auch bei 10 und 11 stellt man die Bildung von Diastereoisomeren fest. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 2–4 fällt auf, daß die Signale von 1-H und 2-H bei 3 und 4 getrennt und für 2 als Multiplett erscheinen. Die Protonensignale des Ethylen-Liganden von 13 und 14 erscheinen bei Raumtemperatur aufgrund einer vergleichsweise hohen Rotationsbarriere als AA'BB'-System.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Tabellen 1–3), von 13-*endo* konnten durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden.

Die Re–C-Bindungslänge in 13-*endo* beträgt  $232 \text{ pm}$  und liegt damit im erwarteten Bereich [23]. Die Abstände Ir–C-7 und Ir–C-8 unterscheiden sich um 6

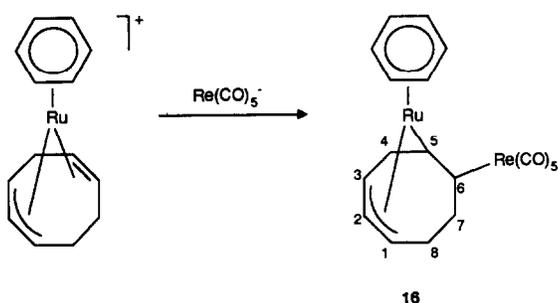
TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von 13

Re–C(6)	232(1)	Ir–C(10)	211(1)
Ir–C(7)	216(1)	C(6)–C(7)	147(2)
Ir–C(8)	210(1)	C(7)–C(8)	144(2)
Ir–C(9)	213(1)	C(9)–C(10)	145(2)
C(9)–Ir–C(8)	39,4(5)	C(5)–Re–C(6)	84,1(5)
C(9)–Ir–C(10)	40,1(6)	C(6)–C(7)–C(8)	125,1(1)
C(8)–Ir–C(10)	87,1(6)		

pm. Die C-C-Bindungsabstände sind mit 145 pm (C-9-C-10) und 144 pm (C-7-C-8) deutlich länger als bei nichtkoordiniertem Ethylen [24]. Für die Einfachbindung C-6-C-7 beträgt der Abstand 147 pm.

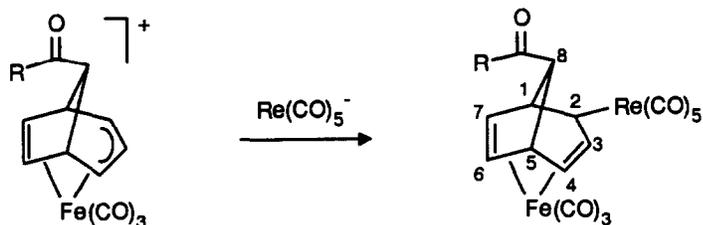
### 3. Umsetzungen von Carbonylmetallaten mit Komplexen, die $\eta^2:\eta^3$ -Kohlenwasserstoff-Liganden enthalten

Im Gegensatz zu  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  ist in  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^2:\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{11})]^+$  eine Alken- und eine Allyl-Gruppe in dem gleichen Liganden vorhanden. Hier addiert sich  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  entsprechend der ersten DGM-Regel an der geradzahligten Alken-Gruppe, wobei der Komplex **16** anfällt.

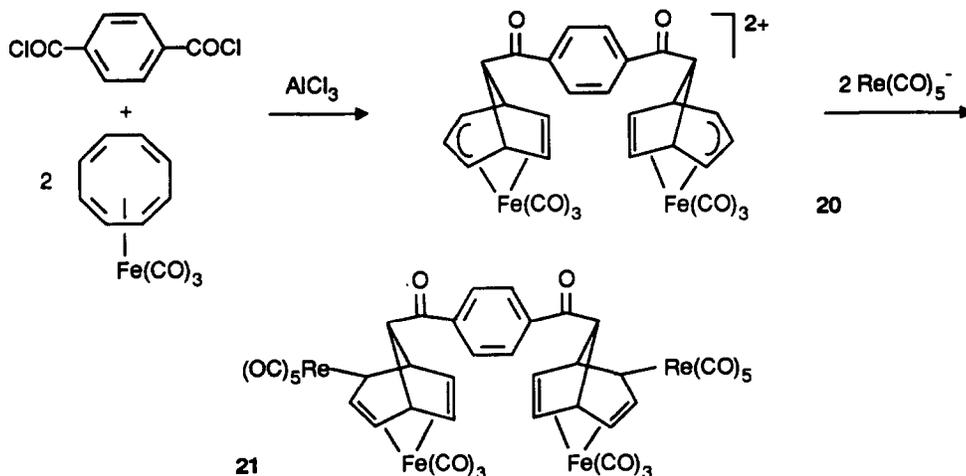


Auch bei den Elektrophilen  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^2:\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{R})]^+$  (R = Me, Et, Ph) besitzen die Bicyclooctadienyl-Liganden je eine getrennte Alken- und Allyl-Gruppe. Allerdings greift  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  in diesen Fällen immer an einem terminalen Kohlenstoff-Atom der Allyl-Gruppe unter Bildung von **17–19** an. Der Grund für diese Regioselektivität könnte die sterische Hinderung der *exo*-Seite der Alken-Gruppe durch die jeweils vorhandene Acyl-Gruppe sein [25]. Mit anderen Nucleophilen sind Additionen am Alken-Liganden (mit  $\text{H}^-$ ), am Allyl-System (mit  $\text{MeO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ) und am Eisen unter Substitution eines CO-Liganden (mit  $\text{I}^-$ ) beschrieben [25,26].

Die Synthese des dikationischen Komplexes  $[(\text{OC})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^3:\eta^2:\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{-C}(\text{O})\text{-C}_4\text{H}_6\text{-C}(\text{O})\text{-C}_8\text{H}_8)]^{2+}$  **20** erfolgt wie für  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^2:\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{R})]^+$  (R = Me, Et, Ph) [27]. Auch die Reaktion mit zwei Äquivalenten  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  verläuft analog unter Bildung von **21**. Im IR-Spektrum von **16** beobachtet man jeweils das charakteristische Muster einer neutralen, an ein C-Atom gebundenen  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe mit einer  $\nu_{\text{C-O}}$ -Bande bei  $2113\text{ cm}^{-1}$ . Auch bei **17–19** und **21** sind im Infrarotspektrum  $\nu_{\text{C-O}}$ -Banden für die neutralen  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen charakteristisch. Daneben sind hier die zum Teil sich überlagernden CO-Absorptionen der neutralen Re



17: R = Methyl  
18: R = Ethyl  
19: R = Phenyl



21

TABELLE 3. Kristallographische Daten für 13 [22\*]

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> IrO <sub>5</sub> Re
Molmasse	722,81
Kristallgröße [mm]	0,1 × 0,27 × 0,27
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	Pbca
a [pm]	1068,6(3)
b [pm]	3499,7(7)
c [pm]	1186,9(4)
Volumen [nm <sup>3</sup> ]	4,4386
Z	8
Dichte (ber.) [g cm <sup>-3</sup> ]	2,163
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	11,52
Diffraktometer	ENRAF-NONIUS CAD4
Meßtemperatur [°C]	23 ± 1
Meßbereich 2θ [°]	4–44
Scanbreite [°]	0,70 + 0,35 Tan(θ)
max. Messzeit [s]	60
Gemessene Reflexe	2716
Symmetrisch unabhängige Reflexe	2716
Beobachtete Reflexe	1951 [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
<i>hkl</i> -Bereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 8, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Programm	SHELXTL PLUS 3.43
H-Atome	H <sub>16,17,20,21</sub> aus Differenzfourier, andere ber.
Verfeinerte Parameter	244
Gewichtung	w = 1/σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> )
<i>R</i> -Werte	<i>R</i> = 0,0263, <i>R</i> <sub>w</sub> = 0,0368
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese [e × 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	0,561 / -0,782
Empirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission)	74,82, 99,94

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

(CO)<sub>5</sub>- und Fe(CO)<sub>3</sub>-Fragmente zu beobachten. Für den kationischen Komplex **20** findet man die CO-Banden wie erwartet oberhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> [27]. Außerdem ist bei **17–21** jeweils die Acyl-(CO)-Bande bei 1700 cm<sup>-1</sup> charakteristisch.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **16** erkennt man 10 Multipletts zwischen 1,5 und 5 ppm sowie ein Singulett bei 4,73 ppm, welches dem Benzolring zuzuordnen ist. Die

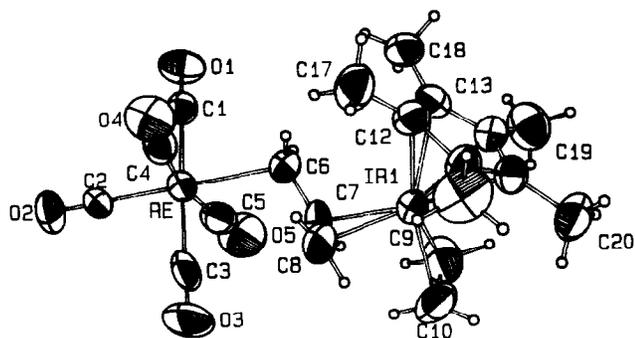


Abb. 1. Molekülstruktur von 13 im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Anzahl der Multipletts, sowie der Vergleich mit strukturverwandten Verbindungen wie z.B. [(OC)<sub>3</sub>Ru(η<sup>1</sup>: η<sup>3</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>CN)] [28] und dem kationischen Ausgangskomplex sprechen eindeutig für das unsymmetrische η<sup>1</sup>: η<sup>3</sup>-Allyl-Produkt. Das zentrale, allylische Proton erscheint bei 2,83 ppm als Pseudotriplett mit einer Kopplungskonstanten von 5,9 Hz. Bei 1,9 ppm beobachtet man ein Triplett von Dubletts für 6-H. Die eindeutige Zuordnung der acht Signale des Cyclo-octadiens im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gelang nicht. Lediglich das Signal für den Aromaten bei 91,8 ppm und das Signal der Re(CO)<sub>5</sub>-Gruppe können eindeutig zugeordnet werden.

Zur Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten wurde von **17** ein <sup>1</sup>H-Shift-korreliertes und von **19** ein <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Shift-korreliertes Spektrum aufgenommen. Die entsprechenden Signale von **17–19** und **21** wurden analog interpretiert. Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit literaturbekannten Daten [25,26,29] liefert eindeutige Hinweise auf einen Angriff von [Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> an einem terminalen Kohlenstoff-Atom der Allyl-Gruppe. Die Verschiebung der Signale 3, 4-H und 6, 7-H liegen zwischen 2,34–4,27 ppm und sind typisch für an ein Eisen-Atom gebundene Alkeneinheiten. Würde sich das Nucleophil an der Alkeneinheit addieren, müßten die Signale einer neutralen, an Eisen gebundenen Allyl-Gruppe erscheinen. Für 3-H wäre dann eine Verschiebung um etwa 5,5 ppm zu erwarten. Obwohl bei **21** die Bildung von Diastereoisomeren zu erwarten ist, findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur einen Signalsatz. Da wegen der Schwerlöslichkeit von **21** in allen gängigen Lösungsmitteln kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gemessen werden konnte, ist das Vorliegen nur eines Diastereoisomeren nicht eindeutig nachzuweisen. Aufgrund geringer paramagnetischer Verunreinigungen konnten von **20** keine sauberen NMR-Spektren gemessen werden. Die richtigen Daten der Elementaranalyse, das IR-Spektrum und die erfolgreiche Umsetzung mit [Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> sprechen jedoch für das Vorliegen des Dikations **20**.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Zersetzungspunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat der Firma Büchi (Typ 5). IR: Perkin-Elmer 841. NMR: Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270 und Jeol EX 400. Elementaranalysen: Heraeus VT, CHN-O-Rapid.

Die Ausgangskomplexe Na[Mn(CO)<sub>5</sub>] [30], Na[Re(CO)<sub>5</sub>] [31], Na[CpFe(CO)<sub>2</sub>] [32], Na<sub>2</sub>[Os(CO)<sub>4</sub>] [33], [(OC)<sub>5</sub>W(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> [34], [(OC)<sub>4</sub>M(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> (M = Fe, Ru, Os) [34], [Cp(OC)<sub>2</sub>Mn(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> [34,35], [Cp(OC)<sub>2</sub>Re(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> [34,35],

[Cp(OC)Co( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> [35], [Cp\*Ir( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> [19], [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^3$ -C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)]BF<sub>4</sub> [36] und [(OC)<sub>3</sub>Fe( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^3$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>C(O)R)]PF<sub>6</sub> (R = Me, Et, Ph) [27] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

#### 4.1. [(OC)<sub>5</sub>W( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>5</sub>] (1)

Eine auf -30°C gekühlte Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>], die aus 233 mg (0.36 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> mittels Na/Hg-Reduktion in 10 ml THF dargestellt wird, tropft man bei -70°C zur Suspension von 183 mg (0.5 mmol) [(OC)<sub>5</sub>W( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> in 5 ml THF. Nach 5 min wird die gelbe Lösung auf 0°C aufgetaut und im Hochvakuum vom Lösungsmittel und von den flüchtigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches befreit. Den Rückstand wäscht man dreimal mit 5 ml Pentan. Durch zweimalige Extraktion mit jeweils 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C und Einengen der Lösung erhält man 1 als gelbes Pulver, das noch 5 h im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 252 mg (73%); Zersetzung ab 134°C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2133 m, 2089 s, 2019 vs, 1981 vs, 1943 vs. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.75 (dd, 1H, 5-H, <sup>2</sup>J<sub>4,5</sub> = -10.09 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,3</sub> = 12.5 Hz); 2.44 (m, 1H, 4-H); 3.24 (dd, 1H, 2-H, <sup>2</sup>J<sub>1,2</sub> = -0.96 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,9</sub> = 8.29 Hz); 3.54 (dd, 1H, 1-H, <sup>3</sup>J<sub>1,3</sub> = 14.85 Hz); 5.92 (m, 1H, 3-H). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.69 (C-3); 55.27 (C-1); 113.94 (C-2); 197.42 (W-CO, J<sub>C-W</sub> = 110 Hz); 183.99 (Re-CO(eq)); 180.03 (Re-CO(ax)) ppm. Anal. Gef.: C, 21.92; H, 0.84. C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>10</sub>ReW ber.: C, 22.59; H, 0.73%. Molmasse 691.23.

#### 4.2. [(OC)<sub>4</sub>Fe( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>5</sub>] (2)

Eine Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>] in 10 ml THF, dargestellt aus 233 mg (0.36 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> durch Reduktion mit Na/Hg, wird auf -78°C gekühlt und mit 178 mg (0.6 mmol) [(OC)<sub>4</sub>Fe( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> versetzt. Die orangefarbene Lösung wird innerhalb von 10 min auf -40°C erwärmt und bei dieser Temperatur im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der rote Rückstand wird dreimal bei -50°C mit je 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten, roten Extrakte werden auf 3 ml eingengt und bei -70°C mit 15 ml Pentan versetzt. 2 fällt dabei als rote Substanz mit wachsartiger Konsistenz an, die bei -20°C zu einem Öl zerfließt. Nach wiederholtem Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan wird der orangerote Feststoff 3 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 179 mg (67%); Zersetzung ab 40°C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2127 w, 2103 vw, 2057 m, 2047 m, 2017 vs, 1991 s, 1972 s, 1946 sh. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.53 (dd, 1H, 4-H, <sup>2</sup>J<sub>4,5</sub> = -10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 12.3 Hz); 2.19 (dd, 1H, 5-H, <sup>2</sup>J<sub>5,4</sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,3</sub> = 3.2 Hz); 2.61 (m, 2H, 1,2-H); 4.52 (m, 1H, 3-H). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.15 (C-3); 37.29 (C-1); 83.26 (C-2); 180.62 (Re-CO(ax)); 185.05 (Re-

CO(eq)); 214.03 (Fe-CO). Anal. Gef.: C, 26.31; H, 0.96. C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>FeO<sub>9</sub>Re ber.: C, 26.93; H, 0.94%. Molmasse 535.22.

#### 4.3. (OC)<sub>4</sub>Ru( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>5</sub> (3)

Eine Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>] in 10 ml THF, dargestellt aus 233 mg (0.36 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> durch Reduktion mit Na/Hg, wird auf -70°C gekühlt und mit 205 mg (0.6 mmol) [(OC)<sub>4</sub>Ru( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> versetzt. Nach 5 min wird das Lösungsmittel im Hochvakuum bei -40°C entfernt. Der rote Rückstand wird wie bei 1 beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 2 als orangefarbenes Pulver. Ausbeute: 216 mg (62%); Zersetzung ab 48°C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2111 w, 2100 sh, 2043 m, 2029 s, 2017 vs, 2010 vs, 2003 vs, 1977 s. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.47 (dd, 1H, 4-H, <sup>2</sup>J<sub>4,5</sub> = -0.98 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 11.7 Hz); 2.54 (d, 1H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,3</sub> = 9.7 Hz); 2.62 (m, 1H, 2-H); 3.63 (dd, 1H, 1-H, <sup>2</sup>J<sub>1,2</sub> = -0.97 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,3</sub> = 6.8 Hz); 4.62 (m, 1H, 3-H). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 40.78 (C-3); 43.61 (C-1); 91.85 (C-2); 192.16 (Re-CO); 203.11 (Ru-CO). Anal. Gef.: C, 25.19; H, 1.51. C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub>ReRu ber.: C, 24.83; H, 0.87%. Molmasse 580.44.

#### 4.4. (OC)<sub>4</sub>Os( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>5</sub> (4)

130 mg (0.3 mmol) [(OC)<sub>4</sub>Os( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> werden in 5 ml THF suspendiert, auf -70°C vorgekühlt und mit einer Lösung von Na[Re(CO)<sub>5</sub>], die aus 140 mg (0.22 mmol) Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> mittels Na/Hg-Reduktion in 5 ml THF bereitet wird, versetzt. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, die nach 5 min auf -20°C erwärmt und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit wird. Die weitere Reinigung des orangefarbenen Rohproduktes erfolgt bei -20°C wie bei 2 beschrieben. Ausbeute: 76 mg (38%); Zersetzung ab 56°C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2131 vw, 2106 w, 2056 m, 2030 sh, 2018 vs, 2000 s, 1960 sh. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.74 (dd, 1H, 4-H, <sup>2</sup>J<sub>4,5</sub> = -10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 12.7 Hz); 2.54 (dd, 1H, 5-H, <sup>2</sup>J<sub>5,4</sub> = -10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>5,3</sub> = 3.2 Hz); 2.69 (m, 1H, 2-H); 2.79 (d, 1H, 1-H, <sup>3</sup>J<sub>1,3</sub> = 7.3 Hz); 4.85 (m, 1H, 3-H). <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.03 (C-3); 31.01 (C-1); 80.21 (C-2); 174.10 (Os-CO); 184.42 (Re-CO(ax)); 194.88 (Re-CO(eq)). Anal. Gef.: C, 18.34; H, 0.75. C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub>OsRe ber.: C, 21.53; H, 0.75%. Molmasse 669.57.

#### 4.5. [(OC)<sub>4</sub>Fe( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>Os(CO)<sub>4</sub> (5)

100 mg (0.29 mmol) Na<sub>2</sub>[Os(CO)<sub>4</sub>] werden in 8 ml THF suspendiert und auf -78°C vorgekühlt. Nach Zugabe von 178 mg (0.6 mmol) [(OC)<sub>4</sub>Fe( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]BF<sub>4</sub> rührt man 1 h bei -78°C. Es wird langsam auf -40°C aufgetaut, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Im Hochvakuum befreit man das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel und extrahiert den orangefarbenen

Rückstand bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach dem Einengen auf etwa 4 ml fällt man durch Zugabe von Pentan ein rotes Öl aus. Nach nochmaligem Umfällen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan und Trocknen im Hochvakuum erhält man **5** als orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 110 mg (53%); Zersetzung ab  $39^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2129 vw, 2077 m, 2045 s, 2020 s, 2002 vs, 1976 vs.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35$  (m, 1H, 4-H); 2.25 (m, 3H, 1,2,5-H); 4.08 (m, 1H, 3-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.93$  (C-3); 37.52 (C-1); 77.04 (C-2); 213.09 (Fe-CO): Anal. Gef.: C, 29.07; H, 1.83.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{Os}$  ber.: C, 30.02; H, 1.40%. Molmasse 720.16.

#### 4.6. $[(\text{OC})_4\text{Ru}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}_3\text{H}_5)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (**6**)

140 mg (0.4 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  werden in 10 ml THF suspendiert und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  vorgekühlt. Nach Zugabe von 341 mg (1 mmol)  $[(\text{OC})_4\text{Ru}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  rührt man 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Anschließend wird innerhalb von weiteren 45 min auf  $-20^{\circ}\text{C}$  aufgetaut. Im Hochvakuum befreit man das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel und extrahiert den orangefarbenen Rückstand wie bei **5** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die anschließende Reinigung erfolgt analog zu **5** und führt zu einem orangefarbenen Pulver. Ausbeute: 156 mg (48%); Zersetzung ab  $41^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2112 vw, 2100 w, 2080 m, 2057 s, 2051 s, 2024 vs, 2008 vs, 1998 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.05$  (m, 1H, 4-H); 2.05 (m, 1H, 5-H); 2.27 (m, 1H, 2-H); 3.08 (m, 1H, 1-H); 4.70 (m, 1H, 3-H). Anal. Gef.: C, 26.77; H, 1.76.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{OsRu}_2$  ber.: C, 26.67; H, 1.24%. Molmasse 810.61.

#### 4.7. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$ (**7**)

Aus 326 mg (0.5 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Na/Hg eine orangefarbene Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  hergestellt. Auf  $-20^{\circ}\text{C}$  vorgekühlt, wird diese über eine Teflonkanüle zu einer bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gerührten, gelben Suspension von 212 mg (0.7 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  in 8 ml THF getropft. Es bildet sich sehr rasch eine klare, gelbe Lösung, die im Hochvakuum bei  $-40^{\circ}\text{C}$  eingeengt wird. Bei dieser Temperatur wird der gelbe Rückstand zweimal mit je 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf 3 ml reduziert und bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit 15 ml Pentan versetzt. Dabei fällt **4** als gelbes Pulver aus und wird nach erneutem Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan 5 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 290 mg (76%); Zersetzung ab  $123^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2124 w, 2044 m, 2025 s, 1990 s, 1968 s, 1931 m, 1861 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (m, 1H, 4-H); 1.99 (m, 1H, 5-H); 2.30 (m, 2H, 1,2-H); 4.31 (m, 1H, 3-H); 4.44 (s, 5H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.64$  (C-3); 36.04 (C-1); 81.00 (C-2); 83.91

(Cp); 185.41 (Re-CO) ppm. Anal. Gef.: C, 32.45; H, 1.98.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{MnO}_7\text{Re}$  ber.: C, 33.16; H, 1.86%. Molmasse 543.49.

#### 4.8. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$ (**8**)

Eine gelborangefarbene Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  in 10 ml THF, dargestellt aus 326 mg (0.5 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Na/Hg, wird bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zu einer farblosen Suspension von 300 mg (0.69 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Re}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  in 5 ml THF getropft. Nach 5 min wird das Reaktionsgemisch langsam auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Bei dieser Temperatur wird die gelbe Lösung im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend entfernt man noch vorhandenes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch zweimalige Extraktion des gelben Rückstandes mit je 5 ml Pentan. Das Produkt wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  zweimal mit je 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  herausgelöst. Die vereinigten Extrakte werden auf 3 ml eingeengt und bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit 10 ml Pentan versetzt. Bei dieser Temperatur wird die gelbe Suspension noch 5 min gerührt und anschließend zentrifugiert. Die überstehende fast farblose Lösung wird verworfen. Der hellgelbe Rückstand wird 5 Std im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 350 mg (75%); Zersetzung ab  $150^{\circ}\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2125 m, 2043 w, 1989 s, 1970 s, 1933 m, 1850 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (dd, 1H, 4-H,  $^3J_{4,3} = 11.2$  Hz); 2.26 (dd, 1H, 5-H,  $^2J_{5,4} = -11.7$  Hz,  $^3J_{3,5} = 1.5$  Hz); 2.33 (m, 2H, 1,2-H); 4.07 (m, 1H, 3-H); 5.17 (s, 5H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.80$  (C-3); 18.78 (C-1); 60.90 (C-2); 85.88 (Cp); 185.89 (Re-CO) ppm. Anal. Gef.: C, 26.22; H, 1.68.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Re}_2$  ber.: C, 26.69; H, 1.49%. Molmasse 674.65.

#### 4.9. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Re}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**9**)

Zu einer farblosen, auf  $-70^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Suspension von 302 mg (0.7 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Re}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  in 8 ml THF überführt man mittels einer Teflonkanüle eine grüngelbe Lösung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ , die man zuvor durch Reduktion mit Na/Hg aus 161 mg (0.41 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in 8 ml THF erhalten hat. Nach 30 min wird auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temperatur im Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt. Alle weiteren Schritte erfolgen wie bei **7** beschrieben. Man erhält **9** als gelbes Pulver. Ausbeute: 274 mg (72%); Zersetzung ab  $102^{\circ}\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2106 m, 2031 m, 1986 s, 1973 s, 1936 s, 1855 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (dd, 1H, 4-H,  $^2J_{4,5} = -2.4$  Hz,  $^3J_{4,3} = 12.4$  Hz); 2.37 (dd, 1H, 5-H,  $^2J_{5,4} = -11.3$  Hz); 2.42 (m, 2H, 1,2-H); 3.86 (m, 1H, 3-H); 5.25 (s, 5H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 19.01$  (C-3); 19.41 (C-1); 56.52 (C-2); 86.68 (Cp) ppm. Anal. Gef.: C, 32.60; H, 2.09.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{MnO}_7\text{Re}$  ber.: C, 33.16; H, 1.86%. Molmasse 543.39.

#### 4.10. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (10)

Eine cremefarbene Suspension von 100 mg (0.29 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  in 10 ml THF wird auf  $-70^\circ\text{C}$  vorgekühlt und unter Rühren mit 190 mg (0.62 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  versetzt. Nach etwa 30 min wird das Gemisch innerhalb einer halben Stunde auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum erfolgt nach weiteren 15 min. Der hellgelbe Rückstand wird mit zweimal 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, auf 3 ml eingengt und mit Pentan bei  $-70^\circ\text{C}$  ausgefällt. Nach nochmaligem Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan fällt **10** als gelbes Pulver an. Ausbeute: 135 mg (63%); Zersetzung ab  $116^\circ\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2105 m, 2023 s, 1988 vs, 1976 vs, 1934 s, 1869 vs.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.99$  (m, 1H, 4-H); 2.14 (m, 1H, 5-H); 2.45 (m, 2H, 1,2-H); 4.09 (m, 1H, 3-H); 4.51 (s, 5H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.25, 8.31$  (C-3,3'); 37.41 (C-2); 77.64, 77.75 (C-1,1'); 84.71 (Cp) ppm. Anal. Gef.: C, 37.88; H, 2.70.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{Os}$  ber.: C, 39.14; H, 2.74%. Molmasse 736.49.

#### 4.11. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Re}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (11)

Man legt 100 mg (0.29 mmol)  $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$  in 10 ml THF vor und gibt bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren 270 mg (0.62 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Re}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$  zu. Nach 1 h erwärmt man auf  $0^\circ\text{C}$  und rührt bei dieser Temperatur weitere 15 min. Die fast klare, farblose Mischung wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und wie bei **10** gereinigt. Nach 5 h Trocknen im Hochvakuum fällt **11** als analysenreines, farbloses Pulver an. Ausbeute: 246 mg (82%); Zersetzung ab  $174^\circ\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2124 m, 2033 s, 2013 sh, 1944 s, 1868 s, 1861 sh.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.09$  (dd, 2H, 4-H,  $^3J_{4,3} = 11.4$  Hz); 2.20 (dd, 2H, 5-H,  $^2J_{5,4} = -11.4$  Hz,  $^3J_{3,5} = 1.4$  Hz); 2.33 (m, 4H, 1,2-H); 3.83 (m, 2H, 3-H); 5.18 (s, 5H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.39, 8.47$  (C-3,3'); 18.95 (C-2); 56.70, 56.75 (C-1,1'); 86.03 (Cp); 171.29 (Os-CO); 179.23 (Re-CO) ppm. Anal. Gef.: C, 28.71; H, 2.24.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{OsRe}_2$  ber.: C, 28.84; H, 2.02%. Molmasse 999.03.

#### 4.12. $\text{CpCo}(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$ (12)

326 mg (0.5 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in 10 ml THF werden durch Reduktion mit Na/Hg in  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  überführt. Die gelbe, auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung versetzt man portionsweise mit 224 mg (0.8 mmol)  $[\text{CpCo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$ . Nach 3 min entsteht so eine rote, klare Lösung. Bei  $-40^\circ\text{C}$  zieht man im Hochvakuum das Lösungsmittel ab. Aus dem Rückstand läßt sich bei  $-30^\circ\text{C}$  das Produkt mit dreimal je 8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufnehmen. Die Extrakte werden auf 4 ml eingengt und das Produkt wird durch Zugabe von 15 ml Pentan bei  $-70^\circ\text{C}$  wieder ausgefällt. Das Roh-

produkt muß noch zwei weitere Male umgefällt werden, um  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  vollständig zu entfernen. **12** erhält man als rotorangefarbenes Pulver. Ausbeute: 191 mg (46%); Zersetzung ab  $47^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2122 m, 2032 w, 2012 vs, 1985 s, 1971 s, 1942 w.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.12$  (m, 1H, 4-H); 1.82 (m, 1H, 5-H); 2.15 (m, 2H, 1,2-H); 2.52 (m, 1H, 3-H); 4.82 (s, 5H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.54$  (C-3); 29.82 (C-1); 84.90 (Cp); 88.67 (C-2); 181.80 (Re-CO(ax)); 186.30 (Re-CO(eq)); 214.85 (Co-CO). Anal. Gef.: C, 30.82; H, 1.89.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CoO}_5\text{Re}$  ber.: C, 32.38; H, 1.94%. Molmasse 519.37.

#### 4.13. $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$ (13)

272.5 mg (0.5 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{OTf}$  werden in 5 ml THF suspendiert und auf  $-70^\circ\text{C}$  vorgekühlt. Mit einer Teflonkanüle tropft man die auf  $-20^\circ\text{C}$  gebrachte  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung langsam zu. Diese wurde vorher durch Reduktion aus 233 mg (0.36 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit Na/Hg in 10 ml THF erzeugt. Es entsteht sofort eine klare, gelbe Lösung, von der nach 10 min Rühren das Lösungsmittel bei  $0^\circ\text{C}$  abgezogen wird. Eine dreimalige Extraktion mit je 10 ml Pentan und Einengen der vereinigten Fraktionen auf 3 ml führt nach dem langsamen Abkühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  zu gelben Kristallen. Erneutes Umkristallisieren aus Pentan und 2 h Trocknen im Hochvakuum liefert **13** als analysenreines Produkt. Ausbeute: 274 mg (76%); Schmelzpunkt:  $87\text{--}90^\circ\text{C}$ . IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2118 s, 2049 m, 2009 vs, 1980 vs, 1931 w.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *exo*-Isomer:  $\delta = 0.10$  (m, 1H, 4-H); 1.07 (dd, 1H, 1-H,  $^3J_{1,3} = 12.2$  Hz,  $^2J_{1,2} = 10.8$  Hz); 1.27 (m, 1H, 6-H); 1.38 (m, 2H, 5,8-H); 1.43 (m, 2H, 7,9-H); 1.48 (m, 1H, 3-H); 1.78 (s, 15H, Cp\*); 1.97 (m, 1H, 2-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *exo*-Isomer:  $\delta = -0.21$  (C-3); 9.16 (Cp\*-CH<sub>3</sub>); 23.59 (C-1); 24.76 (C-4); 27.30 (C-3); 58.08 (C-2); 93.02 (Cp\*); 182.80 (Re-CO(eq)); 187.40 (Re-CO(ax)) ppm; *endo*-Isomer:  $\delta = -2.12$  (C-1); 8.47 (CH<sub>3</sub>); 22.49 (C-5); 25.55 (C-4); 27.38 (C-3); 50.75 (C-2); 92.11 (Cp\*); 182.79 (Re-CO(eq)); 187.06 (Re-CO(ax)) ppm. Anal. Gef.: C, 33.03; H, 3.49.  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{IrO}_5\text{Re}$  ber.: C, 33.23; H, 3.35%. Molmasse 722.83.

#### 4.14. $\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (14)

95 mg  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  (0.3 mmol) werden in 10 ml THF durch Reduktion mit Na/Hg in  $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$  überführt. Bei  $-70^\circ\text{C}$  versetzt man diese Lösung mit 273 mg (0.5 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{OTf}$ . Nach 10 min wird das Lösungsmittel bei  $-30^\circ\text{C}$  abgezogen. Der orangefarbene Rückstand wird mit dreimal 10 ml Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  extrahiert. Die gesammelten Pentanextrakte engt man auf 3 ml ein, kühlt auf  $-70^\circ\text{C}$  ab und befreit das orangegelbe Produkt von der

überstehenden Lösung. Es wird noch zweimal aus Pentan umkristallisiert und 2 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 166 mg (58%); Zersetzung ab 69°C. IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2002 s, 1949 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *exo*-Isomer:  $\delta = 0.07$  (m, 1H, 4-H); 1.07 (m, 1H, 1-H); 1.25 (m, 1H, 6-H); 1.41 (m, 4H, 5,7,8,9-H); 1.51 (m, 1H, 3-H); 1.75 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ); 2.58 (m, 1H, 2-H); 4.70 (s, 5H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *exo*-Isomer:  $\delta = 9.06$  ( $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ); 11.70 (C-3); 23.44 (C-5); 26.13 (C-4); 27.27 (C-1) 56.90 (C-2) 85.76 (Cp); 93.16 ( $\text{Cp}^*$ ); 191.65 (Fe-CO). Anal. Gef.: C, 46.25; H, 5.01.  $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{FeIr}$  ber.: C, 46.07; H, 5.10%. Molmasse 573.54.

#### 4.15. $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5)]_2\text{Os}(\text{CO})_4$ (15)

Nach der Zugabe von 380 mg (0.7 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{OTf}$  zu einer Suspension von 120 mg (0.34 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  in 10 ml THF bei  $-70^\circ\text{C}$  entsteht eine fahlgelbe Reaktionsmischung, die innerhalb von 2 h auf  $0^\circ\text{C}$  aufgetaut wird. Die Aufarbeitung von 15 erfolgt wie bei 14. Man erhält ein fahlgelbes Pulver, das noch 3 h bei RT im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 260 mg (68%); Zersetzung ab  $87^\circ\text{C}$ . IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2111 m, 2036 vs, 2028 vs, 2004 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *exo*-Isomer:  $\delta = 0.09$  (m, 1H, 4-H); 0.88 (m, 1H, 1-H); 1.24 (m, 1H, 6-H); 1.35 (m, 5H, 3,5,7,8,9-H); 1.73, 1.75 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ ); 1.87 (m, 1H, 2-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *exo*-Isomer:  $\delta = 5.21, 5.34$  (C-3), 9.15 ( $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ); 23.56, 23.66 (C-5); 24.96, 25.02 (C-4); 27.41 (C-1); 56.44, 56.59 (C-2); 92.87, 92.91 ( $\text{Cp}^*$ ); 171.75 (Os-CO) ppm; *endo*-Isomer:  $\delta = 3.72, 3.88$  (C-3); 8.49 ( $\text{Cp}^*-\text{CH}_3$ ); 23.52 (C-5); 25.79 (C-4); 27.31 (C-1); 49.00, 49.13 (C-2); 92.16 ( $\text{Cp}^*$ ); 171.44 (Os-CO) ppm. Anal. Gef.: C, 37.61; H, 4.38.  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Ir}_2\text{O}_4\text{Os}$  ber.: C, 37.28; H, 4.42%. Molmasse 1095.39.

#### 4.16. $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{11})\text{Re}(\text{CO})_5$ (16)

Aus 233 mg (0.36 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird durch Natriumamalgam-Reduktion eine Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  in 10 ml THF bereitet. Diese orangefarbene Lösung tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 186 mg  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{11})]\text{BF}_4$  (0.5 mmol) in 10 ml THF. Es entsteht sofort eine klare, orangefarbene Lösung, die langsam auf  $-30^\circ\text{C}$  aufgetaut wird. Nun zieht man das Lösungsmittel ab und extrahiert bei  $-30^\circ\text{C}$  dreimal mit 15 ml Pentan. Es wird auf 8 ml eingengt und über Nacht auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, welche nach dem Trocknen als analysenreines Produkt identifiziert werden können. Ausbeute: 190 mg (62%); Zersetzung ab  $87^\circ\text{C}$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2113$  s, 2043 m, 1988 vs, 1891 s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_6\text{Cl}_6$ ):  $\delta = 1.63$  (m, 1H, 8'-H); 1.90 (dt, 1H, 6-H,  $^3J_{6,5} = 5.37$

Hz,  $^3J_{6,7} = 12.2$  Hz); 2.05 (m, 2H, 7,7'-H); 2.64 (m, 1H, 4'-H); 2.83 (m, 1H, 8-H); 3.08 (m, 1H, 4-H); 3.42 (m, 1H, 5-H); 3.71 (t, 1H, 2-H,  $^3J_{2,1,3} = 5.9$  Hz), 3.79 (m, 1H, 1-H); 4.12 (m, 1H, 3-H); 4.73 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19.39, 27.97, 29.14, 36.20, 72.89, 80.09, 84.64, 87.16$  (C-1-C-8); 91.79 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 178.90 (Re-CO(eq)) ppm. Anal. Gef.: C, 37.40; H, 2.86.  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{ReRu}$  ber.: C, 37.25; H, 2.80%. Molmasse 612.62.

#### 4.17. $(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Re}(\text{CO})_5$ (17)

Zu einer gelborangefarbenen Lösung von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  in 20 ml THF, dargestellt aus 200 mg (0,31 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Reduktion mit Na/Hg, werden bei  $-70^\circ\text{C}$  135 mg (0,37 mmol)  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]\text{PF}_6$  gegeben. Nach 30 min wird die gelbe Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen um noch vorhandenes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand noch zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert und über Kieselgel filtriert. Danach wird das blaßgelbe Produkt vom Ether befreit, nochmals mit Pentan gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 145 mg (64%); Zersetzung ab  $103^\circ\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2128 w, 2036 m, 2021 s, 1990 s, 1953 w, 1930 s, 1706 w.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.17$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.46 (s, 1H, 8-H); 2.76 (m, 1H, 1-H); 3.03 (tr, 1H, 4-H;  $^3J_{4,3,5} = 7.5$  Hz); 3.47 (m, 3H, 2,5,6-H); 3.77 (dt, 1H, 7-H,  $^3J_{7,1,6} = 7.5$  Hz,  $^4J_{7,5} = 1.6$  Hz); 4.19 (dt, 1H, 3-H,  $^3J_{3,4} = 7.5$  Hz,  $^3J_{3,2} = 2.3$  Hz,  $^4J_{3,5} = 2.3$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.04$  ( $\text{CH}_3$ ); 28.08 (C-2); 32.08 (C-5); 37.99 (C-6); 42.74 (C-4); 47.16 (C-1); 68.91 (C-8); 76.07 (C-7); 96.78 (C-3); 180.41 (Re-CO(ax)); 185.58 (Re-CO(eq)); 207.07 (Acetyl-CO); 215.78 (Fe-CO) ppm. Anal. Gef.: C, 35.12; H, 2.64.  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{FeO}_9\text{Re}$  ber.: C 35.25; H, 1.81%. Molmasse 613.24.

#### 4.18. $(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Re}(\text{CO})_5$ (18)

Aus 200 mg (0,31 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Na/Hg eine gelborangefarbene  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und portionsweise mit 141 mg (0,37 mmol)  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$  versetzt. Nach etwa 30 min Rühren wird die gelbe Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt auf dieselbe Weise wie bei 17. Man erhält 18 als hellgelben Feststoff. Ausbeute 168 mg (73%), Zers. ab  $113^\circ\text{C}$ . IR

(Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2129 w, 2035 s, 2022 vs, 1990 vs, 1948 m, 1931 vs, 1708 w.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 8.2$  Hz); 2.42 (s, 1H, 8-H); 2.45 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 8.2$  Hz); 2.73 (m, 1H, 1-H); 2.94 (t, 1H, 4-H;  $^3J_{4-3,5} = 7.1$  Hz); 3.41 (m, 3H, 2,5,6-H); 3.70 (dt, 1H, 7-H,  $^3J_{7-1,6} = 7.5$  Hz,  $^4J_{7,5} = 1.6$  Hz); 4.09 (dt, 1H, 3-H,  $^3J_{3-4} = 7.1$  Hz,  $^3J_{3-2} = 2.3$  Hz,  $^4J_{3-5} = 2.3$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.82$  ( $\text{CH}_3$ ); 31.69, 31.99, 33.55 ( $\text{CH}_2$ , C-2,5); 37.95 (C-6); 42.35 (C-4); 47.02 (C-1); 68.04 (C-8); 76.56 (C-7); 96.01 (C-3); 180.43 (Re-CO(ax)); 185.27 (Re-CO(eq)); 209.59 (Acetyl-CO); 215.29 (Fe-CO) ppm. Anal. Gef.: C, 36.35; H, 2.26.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{FeO}_9\text{Re}$  ber.: C 36.38; H, 2.09%. Molmasse 627.18.

#### 4.19. $(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_6)\text{Re}(\text{CO})_5$ (19)

Aus 200 mg (0.31 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Na/Hg eine gelborangefarbene  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und portionsweise mit 141 mg (0.37 mmol)  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  versetzt. Nach etwa 30 min Rühren wird die gelbe Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt auf dieselbe Weise wie bei 17. Man erhält 19 als hellgelben Feststoff. Ausbeute 190 mg (76%), Zers. ab  $142^\circ\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2126 w, 2039 s, 1998 sh, 1990 vs, 1957 s, 1937 s, 1677 w.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.85$  (m, 1H, 1-H); 3.02 (1, 1H, 4-H,  $^3J_{4-3,5} = 7.1$  Hz); 3.36 (m, 2H, 2,5-H); 3.40 (s, 1H, 8-H); 3.53 (m, 1H, 6-H); 3.94 (m, 1H, 7-H); 4.17 (d, 1H, 3-H,  $^3J_{3-4} = 5.6$  Hz); 7.46 (t, 2H, Ph(meta),  $^3J = 6.8$  Hz); 7.56 (t, 1H, Ph(para),  $^3J = 6.8$  Hz); 7.86 (t, 2H, Ph(ortho),  $^3J = 6.8$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.23$  (C-2); 31.80 (C-5); 40.42 (C-6); 40.63 (C-4); 46.83 (C-1); 64.89 (C-8); 77.01 (C-7); 95.86 (C-3); 128.12 (C(ortho)-Ph); 128.88 (C(meta)-Ph); 133.13 (C(para)-Ph); 136.01 (C(ipso)-Ph); 179.99 (Re-CO(ax)); 185.50 (Re-CO(eq)); 198.28 (Acetyl-CO); 215.36 (Fe-CO) ppm. Anal. Gef.: C, 40.79; H, 2.07.  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{FeO}_9\text{Re}$  ber.: C 40.91; H, 1.94%. Molmasse 675.22.

#### 4.20. $[(\text{OC})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{-C}_8\text{H}_8)](\text{PF}_6)_2$ (20)

550 mg (4.10 mmol)  $\text{AlCl}_3$  werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 436 mg (2.05 mmol) The-rephthalsäuredichlorid versetzt. Dabei entsteht eine hellgelbe Lösung. Diese wird auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt und unter kräftigem Rühren langsam zu einer ebenfalls vorgekühlten Lösung von 1 g (4.10 mmol)  $(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-Cyclooctatetraen})$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropf. Die dunkelrote Färbung verschwindet dabei

langsam und es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, die überstehende Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton/Ether und Waschen mit Ether und Pentan gereinigt. Man trocknet mindestens 24 h im Hochvakuum und erhält 20 als hellbraunes Produkt. Ausbeute 202 mg (11%), Zersetzung ab  $250^\circ\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2112 vs, 2067 s, 2039 vs, 1667 m, 842 vs. Anal. Gef.: C, 40.61; H, 2.91.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_8$  ber.: C 39.60; H, 2.22%. Molmasse 909.90.

#### 4.21. $\{(\text{OC})_3\text{Fe}\}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{-C}_4\text{H}_6\text{C}(\text{O})\text{-C}_8\text{H}_8)\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2$ (21)

Aus 200 mg (0.31 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird in 15 ml THF durch Reduktion mit Na/Hg eine gelborangefarbene  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ -Lösung hergestellt. Diese wird auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und portionsweise mit 168 mg (0.19 mmol)  $[(\text{OC})_3\text{Fe}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_8\text{C}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{-C}_8\text{H}_8)](\text{PF}_6)_2$  versetzt. Nach etwa 30 min Rühren wird die gelbe Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen, um noch vorhandenes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand dreimal mit 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und über Kieselgel filtriert. Danach wird das blaßgelbe Produkt vom Lösungsmittel befreit, nochmals mit Ether sowie Pentan gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 73 mg (30%), Zersetzung ab  $137^\circ\text{C}$ . IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2126 w, 2055 w, 2025 vs, 2006 vs, 1988 s, 1954 s, 1682 w.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.84$  (m, 2H, 1,1'-H); 3.08 (t, 2H, 4,4'-H,  $^3J_{4-3,5} = 7.3$  Hz); 3.41 (m, 4H, 2,2',5,5'-H); 3.43 (s, 2H, 8,8'-H); 3.58 (m, 2H, 6,6'-H); 3.95 (m, 2H, 7,7'-H); 4.27 (dt, 2H, 3,3'-H,  $^3J_{3,3'-4,4'} = 7.2$  Hz,  $^3J_{3,3'-2,2'} = 2.3$  Hz,  $^4J_{3,3'-5,5'} = 2.3$  Hz); 7.98 (s, 4H, Aromaten-H) ppm. Anal. Gef.: C, 37.13; H, 1.95.  $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_{18}\text{Re}_2$  ber.: C 37.13; H, 1.58%. Molmasse 1272.49.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1 XXVII. Mitteilung, T. Weidmann, K. Sünkel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 219.
- 2 J. Smidt und W. Hafner, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 284.
- 3 J. Tsuji, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 151; P. Grenouillet, D. Neibecker und I. Tkatschenko, *Organometallics*, 3 (1984) 1130; G. Wilke, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 189.
- 4 P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier und I. Tkatschenko, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 796.
- 5 H. Kurosawa und N. Asada, *Organometallics*, 2 (1983) 251; C. Carfagna, R. Galarini, A. Musco und R. Santi, *Organometallics*, 10 (1991) 3956.
- 6 B.M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 385; B. Bosnich und P.B. Mackenzie, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 189; J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 281.

- 7 T.H. Whitesides, R.W. Arhart und R.W. Slaven, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5792; A. Salzer und A. Hafner, *Helv. Chim. Acta*, **66** (1983) 1774; R.D. Adams, D.F. Chodosh, J.W. Faller und A.M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2570.
- 8 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 592; J.W. Faller und K.H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 3893; B. Bosnich und P.B. Mackenzie, *Pure Appl. Chem.*, **54** (1982) 189.
- 9 P.M. Henry, *Adv. Organomet. Chem.*, **13** (1975) 363; P.L. Pauson, *J. Organomet. Chem.*, **200** (1980) 207.
- 10 M. Ephritikhine, M.L.H. Green und R.E. MacKenzie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 619; M. Ephritikhine, B.R. Francis, M.L.H. Green, R.E. Mackenzie und M.J. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1131; W.D. McGhee und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3388; R.A. Periana und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 7346; E.B. Tjaden und J.M. Stryker, *Organometallics*, **11** (1992) 16; C. Carfagna, R. Galarini, A. Musco und R. Santi, *Organometallics*, **10** (1991) 3956; S.A. Benyunes, L. Brandt, M. Green und A.W. Parkins, *Organometallics*, **10** (1991) 57.
- 11 S.G. Davies, M.L.H. Green und D.M.P. Mingos, *Nouv. J. Chim.*, **1** (1977) 445; S.G. Davies und M.L.H. Green, *Tetrahedron*, **34** (1978) 3047.
- 12 O. Eisenstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4308.
- 13 B. Buckmann und A. Salzer, *J. Organomet. Chem.*, **295** (1985) 63; A.M. Rosan und D.M. Romano, *Organometallics*, **9** (1990) 1048; V.V. Krivykh, O.V. Gusev, P.V. Petrovskij und M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, **366** (1989) 129.
- 14 J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, J.C. Thibeauet und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3686; P. Kubacek, R. Hoffmann und Z. Halvas, *Organometallics*, **1** (1982) 180; D.M. Hoffmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3858.
- 15 W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 923.
- 16 (a) H.J. Müller, U. Nagel und W. Beck, *Organometallics*, **6** (1987) 193; (b) W. Beck, B. Niemer und B. Wagner, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1699, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1705; B. Niemer, J. Breimair, T. Völkel, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 2237.
- 17 (a) R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **7** (1967) 311; R.C. Kerber, W.P. Giering, Th. Bauch, P. Waterman und E.-H.J. Chou, *J. Organomet. Chem.*, **120** (1976) C31; G.E. Jackson, J.R. Moss und L.G.S. Scott, *Afr. J. Chem.*, **36** (1983) 69; *Chem. Abstr.*, **99** (1983) 105443u; J.W. Johnson und J.W. Moss, *Polyhedron*, **4** (1985) 563; M. Laing, J.R. Moss und J. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 656; (b) G. Raper und W.S.J. McDonald, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 265; B.P. Gracey, B.E. Mann und C.M. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, **297** (1985) 375.
- 18 V.V. Krivykh, O.V. Gusev und M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, **362** (1989) 351.
- 19 J.M. Zhuang und P. Sutton, *Organometallics*, **10** (1991) 1516; C.P. Casey und C.S. Yi, *Organometallics*, **9** (1990) 2413.
- 20 J.B. Wakefield und J.M. Stryker, *Organometallics*, **9** (1990) 2428; J.B. Wakefield und J.M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7057; A. Salzer und A. Hafner, *Helv. Chim. Acta*, **66** (1983) 1774.
- 21 J.W. Faller, C. Lambert und M.R. Mazzieri, *J. Organomet. Chem.*, **383** (1990) 161; J.W. Faller und B.V. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, **88** (1975) 101.
- 22 \* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 57942, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 23 K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch.*, **B38** (1983) 1466.
- 24 H. Beyer und U. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, **20.** Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1984.
- 25 A. Valentina Rivera und G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B34** (1978) 3374; A.D. Charles, P. Diversi, B.F.G. Johnson, K.D. Karlin, J. Lewis, A.V. Rivera und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, **128** (1977) C31.
- 26 A.D. Charles, P. Diversi, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1906.
- 27 B.F.G. Johnson, J. Lewis und G.L.P. Randall, *J. Chem. Soc., A* (1971) 422.
- 28 F.A. Cotton, M.D. LaPrade, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4626.
- 29 A. Eisenstadt, *J. Organomet. Chem.*, **60** (1973) 335.
- 30 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, **7** (1964) 196.
- 31 W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch.*, **B14** (1959) 132; W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 901.
- 32 W.P. Fehlhammer und W.A. Herrmann, K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **Vol. 3**, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1981, p. 1919.
- 33 W.J. Carter, J.W. Kelland, S.J. Okrasinski, K.E. Warner und J.R. Norton, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 3955.
- 34 V.V. Krivykh, O.V. Gusev, P.V. Petrovskii und M. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Serkhim* (1986) 1400.
- 35 A.N. Nesmeyanov, V.V. Krivykh, E.S. Il'Minskaya und M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, **209** (1981) 309.
- 36 G. Shiavon, C. Paradisi und C. Boanini, *Inorg. Chim. Acta*, **14** (1975) L5; G. Shiavon und C. Paradisi, *J. Organomet. Chem.*, **210** (1980) 247.